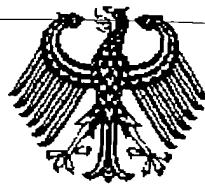


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP00/09587

REC'D 08 NOV 2000	2.9. Sep 20
WIPO	PCT



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EU

JC

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 46 591.6

Anmeldetag: 29. September 1999

Anmelder/Inhaber: SKW Trostberg Aktiengesellschaft, Trostberg/DE

Bezeichnung: Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte,
Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwen-
dung

IPC: C 08 G, C 04 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmeyer

SKW Trostberg
Aktiengesellschaft

83308 Trostberg

Trostberg, 3. September 1999
Unser Zeichen: PAT/Dr. Krö-hg

SKW 2032

Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte,
Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

Patentansprüche

1. Lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis Aminoplastbildner mit mindestens zwei Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -(CH₂)_n-CH₂-

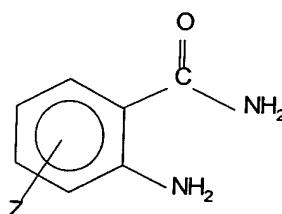
X = -CH₂, CO, CS

Y = S, NH, -(CH₂)_m-

n = 0 bis 9

m = 1 bis 4;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

Z = -OCH₃, -SO₃H, -SO₃-Na⁺, -NO₂, -NH₂, -NH-NH₂, -CO₂-Na⁺, -CHO,

enthalten und daß das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :

Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von

Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem

Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff enthalten.

3. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Stickstoffbasen Harnstoff,

Thioharnstoff, N-Methylharnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Anthranilsäureamid enthalten.

4. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoplastbildner bis zu 70 Gew.-% an Thioharnstoff, Dicyandiamid, einem Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus enthält.
5. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% vorliegen.
6. Kondensationsprodukte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der wäßrigen Lösung bei 95 °C zwischen 0,5 und 250 mm²·s⁻¹ liegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfit-Komponente im Molverhältnis 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 in wäßriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einer Temperatur von 40 °C bis 90 °C und einem pH-Wert zwischen 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfit mehr nachweisbar ist,
 - b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis 95 °C die Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 95 °C eine Viskosität von 1 bis 250 mm²·s⁻¹ aufweist,
 - c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem

pH-Wert $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 65 bis 90 °C durchführt und

d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels zugibt,

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt $< 5\%$ getrocknet werden.
9. Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus versetzt und auf eine Restfeuchte $< 5\%$ trocknet.
10. Verwendung der Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.
11. Verwendung der Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die anorganische Bindemittel enthalten, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel.

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Es ist hinlänglich bekannt, daß hydraulisch abbindende Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, CaSO_4 -Halbhydrate und Anhydrite durch den Zusatz von Dispergiermitteln verflüssigt werden können, wodurch wunschgemäß niedrige Wasser/Bindemittel-Verhältnisse eingestellt werden können.

Klassische Dispergiermittel, die seit über 20 Jahren zum Einsatz kommen, sind Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS)-Harze und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd (NSF)-Harze, die in den letzten Jahren kontinuierlich weiterentwickelt wurden, um so den gestiegenen Erwartungen gerecht zu werden.

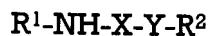
So beschreibt DE 195 38 821 kostengünstige MFS-Harze mit einem hohen Anteil an Sulfit. Gemäß EP 690 083 wird eine Kostenreduktion durch den teilweisen Ersatz von Melamin durch Harnstoff in einem 2-stufigen Prozeß und unter Zugabe von Co-Reaktanden wie Aminosulfonsäuren, Aminocarbonsäuren und Carprolactam etc. erzielt, wobei dieser Vorteil durch einen Oxidationsschritt des überschüssigen Sulfits allerdings teilweise wieder aufgehoben wird.

Gängig ist auch die Zugabe von Sulfanilsäure, wie bspw. in DE 44 11 797 oder in DE 196 09 614 offengelegt, wobei in diesem Fall die Sulfanilsäure noch durch Polyoxyalkylen-Derivate und/oder Aldehydsäure-Derivate ergänzt wird.

All diesen Kondensationsprodukten ist als Nachteil gemeinsam, daß bei der Sprühtrocknung von wässrigen Lösungen herkömmlicher Fließmittel die speziell für die Anwendung im CaSO_4 -Bereich wichtige Frühfestigkeitsentwicklung durch die hohe thermische Belastung bei der Trocknung äußerst negativ beeinflußt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, lagerstabile sulfonierte Kondensationsprodukte auf Basis Aminoplastbildner mit mindestens zwei Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen zu entwickeln, die als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Zusatzmittel den genannten Nachteil der thermischen Veränderung nicht zeigen, sondern über einen relativ weiten Temperaturbereich stabil sind.

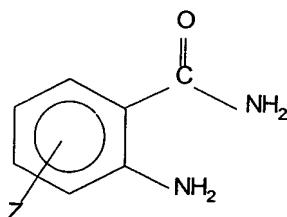
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch sulfonierte Kondensationsprodukte gelöst, die als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -(CH₂)_n-CH₂-
 X = -CH₂, CO, CS
 Y = S, NH, -(CH₂)_m-
 n = 0 bis 9
 m = 1 bis 4;

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

Z = -OCH₃, -SO₃H, -SO₃⁻Na⁺, -NO₂, -NH₂, -NH-NH₂, -CO₂⁻Na⁺, -CHO,

enthalten und in denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner : Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem

Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt.

Entgegen allen Erwartungen wurde bei den lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukten gemäß Erfindung neben der gewünschten Temperaturstabilität auch festgestellt, daß die für diese Produktklasse immer noch typischen Ausgasungen an Formaldehyd oder auch Ammoniak z. T. drastisch reduziert waren. Dieser Effekt war in dieser Deutlichkeit nicht vorhersehbar.

Bzgl. der Komponenten der lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte sieht die Erfindung als bevorzugte Aminoplastbildner Melamin und/oder Harnstoff vor.

Ebenfalls Harnstoff, darüber hinaus auch Thioharnstoff, N-Methyl-Harnstoff, 2-Imidazolidinon und/oder Antranilsäureamid sind im Sinne der Erfindung typische organische Stickstoffbasen.

Im Hinblick auf die Aminoplastbildner ist erfindungsgemäß vorgesehen, diese bis zu 70 Gew.-% durch Thioharnstoff, Dicyandiamid, ein Guanidin(-Salz) und Mischungen daraus zu ersetzen, wobei allerdings Bereiche von 30 bis 50 Gew.-% zu bevorzugen sind.

Für bestimmte Anwendungsfälle hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Kondensationsprodukte als wässrige Lösungen einzusetzen, was die Erfindung ebenfalls vorsieht und wofür wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 20 bis 60 Gew.-% besonders geeignet sind, deren Viskosität bei 95 °C zwischen 0,5 und 250 mm²·s⁻¹ liegt.

Neben den lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukten selbst beansprucht die vorliegende Erfindung auch Verfahren zu deren Herstellung, wobei man entweder

- a) den oder die Aminoplastbildner, Formaldehyd und die Sulfit-Komponente im Molverhältnis 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 in wässriger Lösung unter Zusatz einer Teilmenge 1 der gewählten Molmenge des

Formulierungshilfsmittels bei einer Temperatur von 40 °C bis 90 °C und einem pH-Wert zwischen 7,5 und 13,0 so lange erhitzt, bis kein Sulfit mehr nachweisbar ist,

- b) danach eine Teilmenge 2 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 7,0 zugibt und bei einer Temperatur von 60 bis 95 °C die Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 95 °C eine Viskosität von 1 bis 250 mm²·s⁻¹ aufweist,
- c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 65 bis 90 °C durchführt und
- d) abschließend eine Teilmenge 3 der gewählten Molmenge des Formulierungshilfsmittels zugibt,

wobei die Summe aus Teilmenge 1, Teilmenge 2 und Teilmenge 3 des Formulierungshilfsmittels der Molmenge des Formulierungshilfsmittels der Formel (I) und/oder (II) entspricht und wobei jede einzelne Teilmenge einen Anteil von 0 bis 100 Summen-% ausmachen kann.

Dieses Verfahren sieht desweiteren die Trocknung der so erhaltenen Kondensationsprodukte auf einen bevorzugten Restfeuchtegehalt $< 5 \%$ vor, was vorzugsweise durch Verdampfen des Wassers im Vakuum, in einem Sprühtrockner oder auf einem Walzentrockner erfolgen sollte.

Als alternatives Herstellungsverfahren für die beanspruchten Kondensationsprodukte wird vorgeschlagen, sulfonierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an festen Wirkstoffen, eines Formulierungshilfsmittels der oben definierten Formeln (I) und/oder (II) oder Mischungen daraus zu versetzen und auf eine Restfeuchte $< 5 \%$ zu trocknen.

Verwendung finden diese lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte entweder als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, wie z. B. Zement, Kalk, Gips, CaSO₄-Halbhydrate und Anhydrite in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel oder aber als Zusatzmittel für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die ihrerseits anorganische Bindemittel enthalten, wobei Mengen zwischen 0,01 und 20 Gew.-% bezogen auf die Menge der eingesetzten anorganischen Bindemittel bevorzugt werden.

Insgesamt stellen die lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte gemäß Erfindung einen deutlichen Fortschritt hinsichtlich der thermischen Stabilität dieser Kondensationsprodukte dar und tragen darüber hinaus den gesteigerten Anforderungen an umweltschonende Produkte Rechnung.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen diese Vorteile der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte.

Beispiele

Beispiel 1: (Vergleich, ohne Formulierungshilfsmittel)

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30 °C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen NaOH zugegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H₂SO₄ (10 %ig) zugegeben und dann bei 80 °C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 66,5 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	40,7 Gew.-%
Viskosität:	3,40 cSt (20 °C)
pH-Wert:	12,0
HCHO _{frei} :	0,40 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO_{frei}-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,22 %.

Erfindungsbeispiele: (mit Formulierungshilfsmittel)

Beispiel 2:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30 °C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge zugegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid und 37,0 g N-Methylharnstoff sowie 56,0 g H₂SO₄ (10 %ig) und 25,3 g Wasser zugegeben und bei 80 °C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; abschließend wurden 20,9 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	43,8 Gew.-%
Viskosität:	2,89 cSt (20 °C)
pH-Wert:	12,1
HCHO _{frei} :	0,27 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO_{frei}-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,19 %.

Beispiel 3:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30 °C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit sowie 16,5 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge zugegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H₂SO₄ (10 %ig) zugegeben und bei 80 °C bis zu einer Viskosität von 9,1 cSt kondensiert; danach wurden 13,6 g Anthranilsäure-Amid, 25,8 g 2-Imidazolidinon sowie 20,1 g Wasser zugegeben und die Lösung mit 14,7 g einer 20 %igen Natronlauge alkalisch gestellt und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	43,1 Gew.-%
Viskosität:	3,10 cSt (20 °C)
pH-Wert:	11,3
HCHO _{frei} :	0,10 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO_{frei}-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,08 %.

Beispiel 4:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30 °C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge

sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 76,1 g Thioharnstoff und 150,6 g Wasser zugegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H₂SO₄ (10 %ig) zugegeben und bei 80 °C bis zu einer Viskosität von 3,9 cSt kondensiert; abschließend wurden 22,2 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	41,8 Gew.-%
Viskosität:	2,53 cSt (20 °C)
pH-Wert:	12,3
HCHO _{frei} :	0,08 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO_{frei}-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,07 %.

Beispiel 5:

In einem Rundkolben wurden 332,1 g Formalin (30 %ig), 156,5 g Wasser und 0,6 g einer 20 %igen wäßrigen Natronlauge vorgelegt. Anschließend wurden 126,0 g Melamin eingetragen, die Lösung auf 30 °C erwärmt und 121,3 g Natrium-Pyrosulfit und 16,5 g einer 20 %igen Natronlauge sowie 37,0 g N-Methylharnstoff, 19,0 g Thioharnstoff und 92,8 g Wasser zugegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Sulfiteinbau erhitzt.

Nach dem vollständigen Sulfiteinbau wurden 56,0 g H₂SO₄ (10 %ig) zugegeben und bei 80 °C bis zu einer Viskosität von 5,3 cSt kondensiert; abschließend wurden 15,8 g einer 20 %igen Natronlauge zugegeben und auf RT abgekühlt.

Die fertige Lösung zeigte folgende physikalische Daten:

Feststoffgehalt:	40,5 Gew.-%
Viskosität:	2,84 cSt (20 °C)
pH-Wert:	12,0
HCHO _{frei} :	0,10 %

Diese Lösung wurde im Sprühtrockner zu einem farblosen Pulver getrocknet; HCHO_{frei}-Gehalt des Pulvers nach dem Trocknen: 0,11 %.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Harz-haltigen Lösungen und der daraus jeweils hergestellten Pulver in einer α -Halbhydrat-Umgebung gegenübergestellt:

Grundrezeptur: 50,0 g α -Halbhydrat
 16,0 g Wasser
 0,180 g des jeweiligen Aminoplastharzes
 (as Feststoff gerechnet)

Durchführung:

Die verflüssigten Gipsschlämme werden aus dem Anrührbecher in einem einzigen Durchgang auf eine Glasplatte gegossen; nachdem das Fließmaß (FM) bestimmt wurde, wird mit der Vicat-Nadel ca. 1 cm vom Rand des Gipskuchens entfernt der Verlauf des Ansteifens gemessen.

Ergebnisse:

Beispiele	als Lösung		als Pulver		Δt Ansteifen [min]
	FM [cm]	Ansteifen [min]	FM [cm]	Ansteifen [min]	
1 (Vergleich)	10,2	35	10,6	43	8
2	8,8	33	8,7	35	2
3	9,9	41	9,3	41	0
4	9,5	35	9,6	33	-2
5	9,8	35	9,9	33	-2

Man erkennt, daß bei den Erfindungsbeispielen 2 bis 4 das Ansteifen der Gips-Masse auch nach der Sprühtrocknung der Lösung zum Pulver im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt, wohingegen Beispiel 1 (Vergleich) ohne erfindungsgemäßen Zusatz eines Formulierungshilfsmittels eine deutlich verlängerte Ansteifzeit zeigt.

Das gleiche signifikante Ergebnis ergibt sich bzgl. der Veränderung der $\text{HCOH}_{\text{frei}}$ -Werte nach der Trocknung (s. o. Beispiel 1 bis 5). Bei Beispiel 1 (Vergleich) findet ein relativ starker Abbau des nicht abreagierten Formaldehyds statt, wobei die Harze der Erfindungsbeispiele 2 bis 4 eine hervorragende thermische Stabilität bei der Trocknung aufweisen.

Zusammenfassung

Generationsprodukte und Basis Anwendungsbereiche sind festgestellt

Aminogruppen oder Naphthalin sowie Formaldehyd und ggf. organischen Stickstoffbasen, die zusätzlich als stickstoffhaltige Formulierungshilfsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -(CH₂)_n-CH₂-

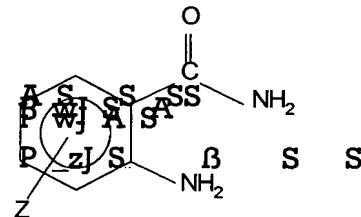
X = -CH₂, CO, CS

Y = S, NH, -(CH₂)_m-

n = 0 bis 9

= 1 bis 4, m

und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

Z = -OCH₃, -SO₃H, -SO₃Na⁺, -NO₂, -NH₂, -NH-NH₂, -CO₂Na⁺, -CHO, enthalten und bei denen das Mol-Verhältnis von Aminoplastbildner :

Formaldehyd : Sulfit : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 1,9 bis 6,0 : 1,0 bis 2,0 : 0,01 bis 1,5 und/oder das Mol-Verhältnis von

Naphthalinsulfonsäure : Formaldehyd : stickstoffhaltigem Formulierungshilfsmittel 1 : 0,7 bis 3,0 : 0,01 bis 1,5 beträgt. Beschrieben wird ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kondensationsprodukte sowie deren Verwendung, insbesondere als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und für hydraulisch abbindende Trockenmischungen, die diese anorganischen Bindemittel enthalten. Insgesamt zeichnen sich die erfindungsgemäßen lagerstabilen sulfonierten Kondensationsprodukte vor allem durch eine signifikant erhöhte thermische Stabilität aus.

